

PAT-NO: JP355047217A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55047217 A
TITLE: PRODUCTION OF EXFOLIATIVE GRAPHITE
PUBN-DATE: April 3, 1980

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MUKAAJI.SUPAANKAA

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MUKAAJI SUPAANKAA N/A

APPL-NO: JP53120425
APPL-DATE: October 2, 1978

INT-CL (IPC): C01B031/04
US-CL-CURRENT: 423/448

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable mass production of exfoliative graphite by oxidizing 65~98% C-contg. graphite of specified mesh with an oxidizing agent such as chromic acid and by forming salt with sulfuric acid or the like after which the treated graphite is mixed with a refractory, washed, and dried.

CONSTITUTION: 65~98% C-contg. flake graphite of 10~80 mesh is treated with a soln. of chromic acid, permanganic acid, potassium permanganate, phosphoric acid, manganese dioxide or the like, and sulfuric acid or phosphoric acid is mixed into the oxidized graphite to form salt in the openings. After reaction for a predetermined time an adequate amt. of a fire resistant or

insulating filler such as calcined alumina is added to the treated graphite and mixed until the mixt. is dried. The mixt. may be washed with water and dried. the resulting exfoliative graphite can be expanded by 300 times when it receives a temp. impact, and mass production of the exfoliative graphite suitable for use as an insulator for metallurgy, etc. is enabled.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—47217

⑪ Int. Cl.³
C 01 B 31/04

識別記号

庁内整理番号
6765—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 剥離性黒鉛の製造法

⑮ 特 願 昭53—120425

⑯ 出 願 昭53(1978)10月2日

⑰ 発 明 者 ムカージ・スパーンカー
神戸市灘区青谷町4丁目1番3

号

⑱ 出 願 人 ムカージ・スパーンカー
神戸市灘区青谷町4丁目1番3
号

⑲ 代 理 人 弁理士 岡本覚 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

剥離性黒鉛の製造法

2. 特許請求の範囲

炭素含有量が65～98%で薄片の大きさが10～80mmの黒鉛にクロム酸、過マンガン酸、過マンガン酸カリウム、リン酸、二酸化マンガン等の酸化剤を混合して酸化し、それに硫酸又は正リン酸を混合してすき間の塩形成をなし、次に耐火性又は絶縁性の充填材との物理的混合及び洗浄と乾燥処理を施して成ることを特徴とする剥離性黒鉛の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は剥離性天然黒鉛の製造方法に関するものである。従来は膨脹する物質を冶金等の絶縁体として用いることが通例であつた。

天然の薄片状の黒鉛は表面が内面も外面も黒鉛の緻密な層からなっており、その層は科学者により長い間確立された現象である化学的吸収の過程により酸化される。黒鉛の塩、

たとえば硫酸塩、塩化物、塩素酸塩、リン酸塩等はよく知られている。

標準的な剥離性黒鉛の工業的製造法は、天然の薄片状黒鉛をたとえば硝酸・硫酸、過塩素酸、過マンガン酸等の酸で処理する方法である。又塩を形成するというような天然黒鉛の電解酸化も可能である。

酸の混合物が用いられた時は、黒鉛はあとで過剰の酸を洗い落され、乾燥されることにより得られる。このようにして得られた製品は、もとの体積の300倍にさえ膨脹が可能である。この膨脹は酸処理された黒鉛を150℃又はそれ以上の温度衝撃にさらすことにより起こる。700℃又はそれ以上の温度衝撃にさらされた時に最高の膨脹が記録される。このような膨脹の原因は、黒鉛のすき間の吸収による製品の急激な熱分解によつて緻密な黒鉛層が回転軸にそつて分離させようとする力を受けることによる。

この発明は剥離性黒鉛の基本的で簡単な製

(1)

(2)

造法を提供しようとするものであり、それによれば製造及び応用する場合における製品の熱分解による公害問題（ NO_x の放出による）は回避できる。劇毒性黒鉛は冶金業や他の高熱関係の仕事において通常熱絶縁体として用いられる。この発明の方法により得られる製品は2段階で2種の異なる最終形態で得られる。

この製品を製造する基本的過程は(a)酸化 (b)すき間での塩形成そして(c)耐火性又は絶縁性の充填材との物理的混合及び洗浄と乾燥、である。

酸化

黒鉛の薄層の酸化は種々の酸化剤により行なわれる。この発明においてはクロム酸、過マンガン酸、過マンガン酸カリウム、リン酸、二酸化マンガンを用いられており、それは下記と与えられた例において説明されている。この発明において用いられている黒鉛は、炭素含有量が65～98%で薄片の大きさが10

(3)

例5

薄片状の黒鉛を白金線の網目中に詰め、陰極として用い、2.0Vの電圧をかけ、10～80%の硫酸溶液中で電解酸化する。

塩形成

酸化段階と同様に塩形成段階は HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 B_2PO_4^- 、 BPO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等のアニオンによる黒鉛の薄層への浸透を意味する。

例6

例1、2、3、4のどれによつても酸化された黒鉛は90～98%の濃度であり3～30分混合される。

例7

上記の例2により酸化された黒鉛は85%濃度の正リン酸で処理され5～30分間完全に混合される。

耐火性／絶縁性の粉末との混合

例8

反応後の黒鉛（酸化され、塩形成されたもの）は10～80%の量の焼きアルミナ粉末

(5)

特開 昭55- 47217(2)

～80メッシュのものである。

例1

10～30メッシュの黒鉛100gを20～80%濃度のクロム酸溶液で処理する。クロム酸溶液の濃度が50%の時最も良い結果が得られた。処理とは異種間の反応の進行を促進する為の混合を意味する。黒鉛とクロム酸の比は重量で100:4とする。

例2

薄片の大きさが10～80メッシュの薄片状黒鉛200gに15～50%の二酸化マンガンを加え80%の濃硫酸を加えた後に混合する。二酸化マンガンは70%の MnO_2 純度を持つものである。

例3

100gの黒鉛と85%濃度の正リン酸20g～80gとを混合する。

例4

100gの薄片状黒鉛と過マンガン酸カリウムの弱酸性溶液とを混合する。

(4)

と混合される。

例9

処理された黒鉛は-60メッシュのアルミナと粉末と混合される。

例10

処理された黒鉛は10～85%の量の未精製ボーキサイト又は焼きボーキサイトと混合される。

例11

処理された黒鉛は10～85%の量の不十分に焼いた炭酸マグネシウム、完全に焼いた炭酸マグネシウム又は未精製炭酸マグネシウムと混合される。

例12

処理された黒鉛は10～90%の量の不十分に焼いたもみ殻又は完全に焼いたもみ殻と混合される。

例13

処理された黒鉛は焼きレンガ（-100メッシュ）、焙焼した又は未精製の重晶石の粉

(6)

末、ジアスボール粉末、白雲石粉末、雲母粉末（-30メッシュ）、珪酸石粉末、活性土、石英粉末、ジルコン粉末、クロム鉄鉱粉末等、種々の耐火性の充填材と混合される。

例 14

処理された黒鉛は、酸化アルミ（ Al_2O_3 ）の含有量が50%以上となるように非常に短かく切られたアルミノ珪酸重酸と混合される。

例 15

処理された黒鉛は60メッシュの金網へ移され普通の水又は0.05Nアンモニア水を吹きかけるとして洗浄され、水分が固体の黒地中に停滞しないようにする。洗浄後残っている液体を吸い取る為に下方から吸入する。次に120℃で乾燥されBSS10メッシュのふるいにかけられ包装される。

例 16

処理された黒鉛はBSS150メッシュの不充分に焼いた炭酸マグネシウム又は未精製

(7)

完全に流動体となり、水分が明らかに乾燥するまで混合する。

- 5) 製品は高密度ポリエチレン袋か又はポリエチレンのドラム缶へ包装される。
- 6) 統計的なサンプリングは混合操作が完了後に行なわれる。そして物理的性質のチェックも行なわれる。

例 18

- 1) 10~40メッシュの薄片状黒鉛200kgをミキサーへ入れる。
- 2) 50%クロム酸溶液16kgを加え10分混合する。
- 3) 濃硫酸80kgを加え20分混合する。
- 4) 焼アルミナ80kgを加え全部が完全に流動体となり、明らかに乾燥するまで混合する。
- 5) 生成物を次に60又は80メッシュの金網へのせ、水を吹きかけて洗浄し、同時に底より水を吸い取る。
- 6) この半乾燥物質は乾燥炉へ入れられ120

(9)

特開 昭55- 47217 (3)

の炭酸マグネシウムと完全に混合され例15に従って洗浄及び乾燥される。例1~16のどの方法に従つても得られた製品は膨脹特性の試験を受ける。

例 17

製品1mlを量り、次に60メッシュの金網上で、下方よりガスバーナーで強力な酸化炭素をあて、完全に剥離させる。膨脹は通常150℃以上より観測されるが700℃以上で顕著になる。

1回に200kgを用いる2つの典型的な大規模での製造方法を下に掲げた。回転数が26~36rpmの2枚刃リボンミキサーを用いている。

- 1) 10~40メッシュの薄片状黒鉛200kgをミキサーの中へ入れる。
- 2) 50%クロム酸溶液16kgを加え10分混合する。
- 3) 濃硫酸80kgを加え20分混合する。
- 4) 焼いたアルミナ80kgを加え、全部が完

(8)

ての温度で乾燥される。最後にBSS10メッシュのふるいにかけられ包装される。

膨脹テスト

膨脹テストの結果の大部分は、膨脹させる際の個々の方法に依存する。そのような方法のうち1つだけ以下に述べる。熱衝撃における温度は膨脹に非常に関連性がある。

製品1mlを5mlのシリンダーに量りとる。100メッシュの金網を三脚の上に置き、下から強力な酸化炭素をあてる。製品を徐々に、金網の加熱した所へ落していき膨脹させる。膨脹した製品は紙のシートの上へ移され、次に100mlのシリンダー中へゆつくりと滴下され量を測定される。この場合の製品の膨脹は、もとの体積の90~100倍になる。

この発明は次の点に関して完全な特質がある。

- 1) 例17、18に述べたような製造方法によれば、剥離性黒鉛の大量生産が可能である。

(10)

- 2) 使用する酸化剤は、クロム酸、リン酸、二酸化マンガン (MnO_2)、過マンガン酸、過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$) である。
- 3) 塩形成に用いる酸は硫酸又は正リン酸である。
- 4) 最終製品の形は、性質が塩基性、酸性又は両性の耐火性酸化物の混合により得られる。
- 5) 最終製品は他の充填材との混合は行なわずに溶媒で製品を洗浄することにより得られる。
- 6) 得られた製品は、製品として直接適用でき、又他の耐火性／絶縁性の充填材と混合することにより鉄又は非鉄の冶金業における耐熱材として用いられ又、耐熱材を要する他のどんな高温作業にも適用できる。
- 7) 得られた製品は、それ自身で耐熱充填材の結合材として用いられ、又外面の耐熱材としても用いられる。
- 8) 製品は粉末状、粒状又は板状で耐熱物質

として用いられる。

(11)

(12)

PAT-NO: JP355047217A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55047217 A
TITLE: PRODUCTION OF EXFOLIATIVE GRAPHITE
PUBN-DATE: April 3, 1980

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MUKAAJI.SUPAANKAA

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MUKAAJI SUPAANKAA N/A

APPL-NO: JP53120425
APPL-DATE: October 2, 1978

INT-CL (IPC): C01B031/04

US-CL-CURRENT: 423/448

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable mass production of exfoliative graphite by oxidizing 65~98% C-contg. graphite of specified mesh with an oxidizing agent such as chromic acid and by forming salt with sulfuric acid or the like after which the treated graphite is mixed with a refractory, washed, and dried.

CONSTITUTION: 65~98% C-contg. flake graphite of 10~80 mesh is treated with a soln. of chromic acid, permanganic acid, potassium permanganate, phosphoric acid, manganese dioxide or the like, and sulfuric acid or phosphoric acid is mixed into the oxidized graphite to form salt in the openings. After reaction for a predetermined time an adequate amt. of a fire resistant or

insulating filler such as calcined alumina is added to the treated graphite and mixed until the mixt. is dried. The mixt. may be washed with water and dried. the resulting exfoliative graphite can be expanded by 300 times when it receives a temp. impact, and mass production of the exfoliative graphite suitable for use as an insulator for metallurgy, etc. is enabled.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio